

准二维玻色凝聚、氧空位、高温超导

李文铸 吴建斌 陈 锋

浙江大学物理系

程 开 甲

西北核技术研究所

1988年10月4日收到

本文从准二维玻色凝聚出发,研究了层状高温超导氧化物材料中,层厚度和氧空位对临界温度的影响.所得结论应用到 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中,与已知的实验定性符合.

自从实验上发现高温超导体以来,超导理论已有了很大进展. RVB 理论^[1-3]是最令人感兴趣的. 在 RVB 真空中,存在着由未配对自旋形成的费密子 (spinon), 由空穴形成的玻色子 (holon) 以及两个电子跃迁于同一格点上而形成的带负电玻色子等三种元激发. 它们被束缚在 Cu-O 平面上,在真实的 RVB 超导体中,玻色子总数守恒,玻色凝聚有可能发生. 考虑这种凝聚行为在二维时受到的限制,我们必须加上第三维方向上的量子涨落. Anderson 等人^[4]认为 Cu-O 面之间的耦合起因于类 Josephson 效应. Wen^[5]则认为这种耦合来自玻色子在 Cu-O 面之间的跃迁. 从 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_8$ 等材料来看,其结构为层状的,且每一层可能包含几个 Cu-O 平面,它们之间的耦合当比分属于两个层的 Cu-O 面之间的耦合强. 文献 [5,6] 未注意到这一事实. 同时,亦未考虑氧空位对凝聚的影响. 本文据于材料结构的实际情况,取厚度为 L 的复合层为研究对象,其中可能含有多个 Cu-O 面或 M-O 面 ($M \neq \text{Cu}$). 在层内 Cu-O 面之间的耦合较大,而层与层之间的耦合较小,略去不计. 适当选取玻色子的有效质量,就可近似地把一个层中的玻色子看成自由玻色气体,超导态就对应于它们的凝聚. 在此基础上,引入了氧空位在层中的分布,研究它们对 T_c 的影响.

如上所述,一个在层中作自由运动的玻色子,其哈密顿量可写为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2M} + V(z) \\ V(z) &= \begin{cases} 0 & z \in [0, L] \\ \infty & z \notin [0, L]. \end{cases}\end{aligned}\quad (1)$$

其本征值为

$$\begin{aligned}\varepsilon_l(p) &= \varepsilon_l^0 + \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m}, \\ \varepsilon_l^0 &= \frac{\pi^2 \hbar^2 p^2}{2ML^2} \quad (l = 1, 2, \dots).\end{aligned}$$

其中 L 为层的厚度, m, M 为玻色子分别沿着层面和垂直层面运动的有效质量. 温度为 T 时, 玻色子的密度可写成

$$n_0 = \sum_i \frac{1}{h^2 L} \int d^2 p \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i(\mathbf{p}) - \mu)} - 1}$$

当 $\mu = 0$ 时, 对应于 $T = T_c$, 上式成为

$$\frac{2\pi\hbar^2 n_0 L}{m} \beta_c = \sum_i \ln \left[\frac{e^{\beta_c \epsilon_i^0}}{e^{\beta_c \epsilon_i^0} - 1} \right]. \quad (2)$$

其中 $\beta_c = \frac{1}{k_B T_c}$, 有

$$\frac{d\beta_c}{dL} = - \frac{\beta_c \left[-\frac{2}{L} \sum_i \frac{\epsilon_i^0}{e^{\beta_c \epsilon_i^0} - 1} + \frac{2\pi n_0 \hbar^2}{m} \right]}{\frac{2\pi n_0 \hbar^2 L}{m} + \sum_i \frac{\epsilon_i^0}{e^{\beta_c \epsilon_i^0} - 1}}. \quad (3)$$

显然, 当

$$n_0 > \frac{1}{L} \sum_i [\epsilon_i^0 / (e^{\beta_c \epsilon_i^0} - 1)] \cdot \left(\frac{m}{\pi \hbar^2} \right) \quad (4)$$

时, $\frac{d\beta_c}{dL} < 0$.

1) 若 $\beta_c \epsilon_i^0 \gg 1$, $\left(\frac{m}{\pi \hbar^2 L} \right) \cdot \sum_i \frac{\epsilon_i^0}{e^{\beta_c \epsilon_i^0} - 1} \sim \frac{m\pi(e^{\beta_c \epsilon_i^0} - 1)}{2ML^3} = y$, 取 $m/M \sim 0.2$,

$L^3 \sim 10^{-30} \text{cm}^3$, $\beta_c^{-1} \sim 0.01 \text{eV}$, 则有 $y \sim 10^{10} \text{cm}^{-3}$.

2) 若 $\beta_c^{-1} \sim \epsilon_i^0$, $\frac{m}{\pi \hbar^2 L} \sum_i \frac{\epsilon_i^0}{(e^{\beta_c \epsilon_i^0} - 1)} \sim \frac{m\beta_c^{-1}}{\pi \hbar^2 L} \sum_i \frac{1}{e^{\beta_c^{-1}} - 1} = y$, 取 $m \sim 10m_e$, $L \sim 10^2 \text{\AA}$, $y \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$.

3) 若 $\beta_c^{-1} \gg \epsilon_i^0$, 即 $L \rightarrow \infty$, 则 $d\beta_c/dL \rightarrow 0^-$.

实验上^[6], n_0 约为 $10^{21} - 10^{22} \text{cm}^{-3}$, 故对于真实的超导体, 条件 (4) 能在 $L \in (0, \infty)$ 内被满足, 即 T_c 随着 L 的增大而增大, 当 $L \rightarrow \infty$ 时, 有

$$T_c = \hbar^2 (n_0 / 2.61)^{1/2} / 2\pi k_B (m^2 M)^{1/3}.$$

在已证实的高温超导材料 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{BaCuO}_8$ ^[7] 中, 它们的层厚度在 6 到 30 $\text{\AA}$ 之间, T_c 则自 40 到 120 K 变化, 这一趋势与理论定性符合.

层中存在氧空位分布时, 玻色子的运动就要复杂得多. 在 CuO_6 -八面体或 CuO_4 -四方晶中, 氧空位存在能使 $\text{Cu } 3dx^2 - y^2, 3dz^2$ 能级进一步分裂^[8,17], 从而使该处的最外层 d 电子能级升高, 亦即压低该处空穴的能量. 定义此压低量为 Δ_0 , 并假定层中沿 x 轴的氧空位分布为 $f(x)$, 则玻色子-氧空位作用量为

$$\hat{H}_{\text{in}} = (-\Delta_0) \int_0^L dx \sum_i n'(x) b_i^\dagger(x) b_i(x).$$

其中 $n(x) = n'f(x)$, n' 为一个层中总的氧空位数, $\sum_i$ 指对层中所有具有氧空位的原

胞求和, 在平均场近似下

$$\hat{H}_{in} = (-\Delta_0 \delta) \int_0^L dz \sum_i f(z) b_i^\dagger(z) b_i(z). \quad (5)$$

$\delta = n'/N$, N 为层中总的原胞数. 作 Fourier 变换, 得

$$\hat{H}_{in} = (\Delta_0 \delta L / 4\pi) \sum_m \sum_{n, l', l} b_n^\dagger b_{l'} \cdot [\delta_{m+n+l', 2l+1} - \delta_{m+n-l', 2l+1} - \delta_{m-n+l', 2l+1} + \delta_{m-n-l', 2l+1}] / (2l+1). \quad (6)$$

实验指出^[9-11]: 氧空位主要分布在层的中心, 因此, 可假定分布为

$$f(z) \simeq \alpha e^{-\alpha |L/2 - z|} / 2(1 - e^{-\alpha L/2}).$$

当 L 不很大, 且仅考虑体系的低能行为时

$$\hat{H}_{in} \simeq (\Delta_0 \delta L / 4\pi) \sum_k \left[-\frac{5}{3} f(1) + \frac{1}{3} f(3) \right] b_k^\dagger(k) b_k(k). \quad (7)$$

其中

$$f(1) = \alpha(2\alpha + 2\pi e^{-\alpha L/2}) / (1 - e^{-\alpha L/2})(\alpha^2 + \pi^2/L^2) \cdot L, \\ f(3) = \alpha(-2\alpha + 6\pi e^{-\alpha L/2}) / (1 - e^{-\alpha L/2})(\alpha^2 + 9\pi^2/L^2) \cdot L.$$

因此, 引入氧空位后, 第一能带可表示为

$$\varepsilon'_i(p) = p_i^2 / 2m + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2} - \gamma(\delta), \\ \gamma(\delta) = \frac{\Delta_0 \delta \alpha}{4\pi(1 - e^{-\alpha L/2})} \left[-\frac{5(2\alpha + 2\pi e^{-\alpha L/2})}{3(\alpha^2 + \pi^2/L^2)} + \frac{-2\alpha + 6\pi e^{-\alpha L/2} L}{3(\alpha^2 + 9\pi^2/L^2)} \right].$$

玻色凝聚温度公式为

$$\frac{2\pi \hbar^2 n_0 L \beta_c}{m} = \beta_c \left[\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2} - \gamma(\delta) \right] - \ln \left| e^{\beta_c \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2} \right)} - 1 \right|. \quad (8)$$

在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中, Cava 等人^[12]观测到如下事实: T_c 值在 $\delta \sim 0.20$ 和 $\delta \sim 0.40$ 处均有突然下降的趋势, δ 在 $0.25-0.40$ 时, T_c 对氧空位不敏感, 多晶电阻率有突减, 如图 1 曲线 a . 材料的 IR 谱^[10]和扩散条纹^[9]观测, 指出了氧空位主要集中于层中 Cu-O 链上, 且在 $\delta \sim 0.35$ 时, 它们在链上排列出现有序. 根据上述实验结果, 我们可以假定: $\delta \in (0, 0.2)$ 时, 氧空位是无序分布的; $\delta > 0.2$ 时, 氧空位分布应当在 $\delta \sim 0.35$ 有序基础上考虑无序.

Fiory 等人指出^[13], 室温情况下材料的电阻率主要取决于载流子与氧空位的弹性散射, 其余的贡献较小, 可略去. 利用电导率公式^[14]

$$\sigma_{aa} = n_0(\delta) \tau_a(\delta) e^2 / m = \rho_{aa}^{-1}$$

$a = a, b$ 表示垂直及平行于 Cu-O 链的方向, n_0 为载流子浓度, τ_a 为玻色子-氧空位散射的平均时间. 取

$$\tau_a(\delta) \simeq (V_0/\delta)^{1/3} \sqrt{(\hbar^2 T_R / m)}. \quad (9)$$

V_0 为原胞体积, T_R 为室温.

$$\delta_a = \delta,$$

$$\delta_b = \begin{cases} \delta & \delta < 0.2 \\ |\delta - 0.35| & \delta > 0.2. \end{cases}$$

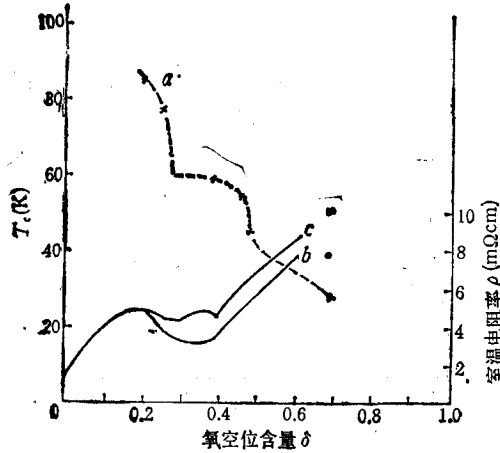


图 1

曲线 a 和 b 分别对应于 T_c 和室温电阻随氧空位含量的变化; 曲线 c 为沿 a 轴方向的室温电阻率计算曲线

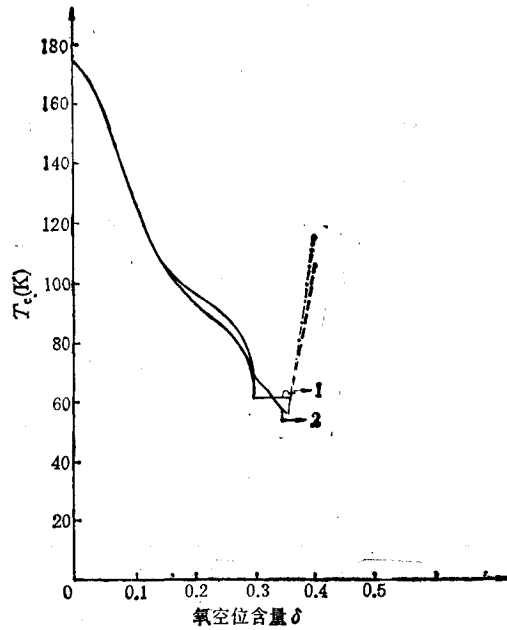


图 2

曲线 1 和 2 分别对应于 $\alpha = 18/L, \alpha = 12/L$ 的 T_c 随氧空位含量变化

对于多晶, 可取 $\rho = (\rho_{aa} + \rho_{bb})/2$.

$$\rho_{aa} = \begin{cases} \rho & 0 < \delta < 0.2 \\ 2\rho / \{1 + |(\delta - 0.35)/\delta|^{1/2}\} & \delta > 0.2. \end{cases}$$

从已知的 ρ - δ 曲线(图 1 曲线 b), 就可得 ρ_{aa} - δ 曲线(图 1 曲线 c).

$$n_0(\delta) = m\rho_{aa}^{-1}(\delta)(\delta/V_0)^{1/2} \sqrt{k_B T_R / m} \cdot \frac{1}{c^2}. \quad (10)$$

把 (10) 式代入 (8) 式中, 即有

$$B/T_c = A/T_c - \ln |e^{A/T_c} - 1|, \quad (11)$$

$$A = (\pi^2 \hbar^2 / 2ML^2 - \gamma(\delta)) / k_B,$$

$$B = 2\pi \hbar^2 L \rho_{aa}^{-1}(\delta) (k_B T_R / m)^{1/2} (\delta/V_0)^{1/2} / k_B c^2.$$

就 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 而言, $V_0 = abc$, $a = 3.8699 \text{ \AA}$, $b = 3.8667 \text{ \AA}$, $c \equiv L = 11.688 \text{ \AA}$, $T_R \approx 300 \text{ K}$. 由于氧空位基本上被集中在中心 Cu-O 链上, 取 $\alpha \approx 18/L$ 和 $12/L$, 又取 $m \sim 9m_e$, $\Delta_0 \sim 0.1 \text{ eV}$, $M \sim 37m_e$, 代入 (11) 式计算, 即得 T_c - δ 曲线, 如图 2 曲线 1 和 2 所示.

从图 2 可知, δ 从零变化到 0.30, T_c 从 175K 降至 60K 左右; $\delta \in (0.30, 0.35)$ 时, 曲线 1 出现平台, 而曲线 2 则继续下降; $\delta > 0.40$ 时, 两曲线中 T_c 均有突增. 这些突增点对应于 $s_i^0 - \gamma < 0$. 但当 $s_i^0 - \gamma < 0$ 时, 载流子将被局域到氧空位分布集中的中间 Cu-O 链上, 因此, 对载流子而言, 层的有效厚度约降至 $L/6$, 此时, T_c 将降至 40K 以下 (如 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-x}$, 那样), 而非上升. 考虑上述“层有效厚度”效应后, 曲线 1 定性地与

实验曲线(图 1 曲线 a) 符合。

Kuzmany 等人^[10]在观测氧空位对 T_c 影响时, 没有发现 T_c 在 $\delta \in (0.30, 0.35)$ 处的平台。本文至此认为, 这起因于层中氧空位的分布情况。如图 2 所示, 曲线 1 对应于 $\alpha \sim 18/L$, 曲线 2 则对应于 $\alpha \sim 12/L$, 亦即前者的氧空位分布比后者更集中于中间 Cu-O 层上。事实上, 文献 [10] 使用的样品是在氧气中缓慢冷却的, 文献 [12] 使用的样品则是通过淬火得到的。快速冷却能阻止氧空位从中心向外扩散。

综上所述, 可以作以下讨论。1) 在运算中, 本文取 $m \sim 9m_e$, Wen 等人^[9]取 $m \sim 1.4m_e$, Kivelson^[18] 估算 $m \sim 7m_e$, 本文的值更接近 Kivelson 的结果。另一方面, 散射时间 $\tau \propto \frac{1}{An}$, 本文取 $A = n'^{-2/3} \propto \delta^{-2/3}$ 。当 $\delta \rightarrow 0$ 时, $A \rightarrow \infty$ 。事实上, 当 $\delta \rightarrow 0$ 时, A 应与 δ 无关。考虑到这一修正后, 由 (11) 式可知, 在保持现有计算 T_c - δ 曲线不变的前提下, m 将被适当地压低。

2) 由定义知, $m \sim 1/t$, $M \sim 1/t'$, t, t' 分别表示在 Cu-O 面内和同一复合层中不同 Cu-O 面之间的跳跃能量, 本文取 $M \sim 37m_e$, $t'/t \sim 0.2$, 此值比文献 [15] 中的取值大得多。后者相当于我们的模型中, 仅取复合层之间的耦合, 这效应本文已略去不计。Mattheiss 等人指出, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 为自掺杂材料, 其中 Cu-O 链为层中玻色子的源, 亦即在同一复合层中, Cu-O 面之间的耦合较分属于不同复合层的 Cu-O 面之间的耦合强, 这与本文假定符合。

3) 目前尚无实验测量 Δ_0 。然而, Kasowski 等人^[17]计算了 $\text{La}_2\text{CuO}_{3.85}$ 中的电子结构, 结果指出, 氧空位的存在把部分填充的 La_2CuO_4 导带(宽度为 2 eV) 分裂成几个窄带, 在 Γ 点, 最靠近费密面处的电子能级比未掺杂时高出约 0.1 eV, 与本文所取的 Δ_0 符合。

感谢与 G. Baskaran, S. Kivelson, 陶瑞宝、刘福绥、张琪瑞、唐景昌、朱雪天等教授和应和平、张剑波博士有益的讨论。

- [1] P. W. Anderson, *Science*, **235**(1987), 1196.
- [2] G. Baskaran, Z. Zou and P. W. Anderson, *Solid State Commun.*, **63**(1987), 973;
P. W. Anderson, G. Baskaran and T. Hsu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 2790.
- [3] S. Kivelson, D. S. Rokhsar and J. P. Sethna, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8865.
- [4] J. M. Wheatley, T. C. Hsu and P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 5897.
- [5] X. -G. Wen, R. Kan, *Phys. Rev.*, **B37**(1987), 595.
- [6] Z. Z. Wang, J. Clayhold and N. P. Ong, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 7222.
- [7] J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys.*, **B64**(1986), 193; M. K. Wu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 908; R. M. Hazen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 1659; C. W. Chu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 941.
- [8] C. Michel and B. Reveau, *Rev. Chim. Miner.*, **21**(1984), 407.
- [9] D. J. Werder *et al.*, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 2317.
- [10] H. Kuzmany *et al.*, *Solid State Commun.*, **65**(1988), 1345.
- [11] J. D. F. Gerald *et al.*, *Phys. Rev.*, **60**(1988), 2797.
- [12] R. J. Cava, B. Batlogg, G. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, D. Werder, *Phys. Rev.*, **B36**(1988), 5719.
- [13] A. T. Fiory, M. Gurvitch, R. J. Cava and G. P. Espinosa, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 7262.

- [14] R. Kubo, *Statistical Mechanics*, (1965), North-Holland Publishing Company-Amsterdam.
- [15] K. Huang and E. Manousakis, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 8302.
- [16] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, *Solid State Commun.*, **63**(1987), 395.
- [17] R. V. Kasowski, W. Y. Hsu and F. Herman, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 7248.
- [18] S. Kivelson *et al.*, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 7237.

QUASI-TWO DIMENSIONAL BOSE CONDENSATION AND HIGH- T_c SUPERCONDUCTIVITY

LI WEN-ZU WU JIAN-BIN CHEN FENG
Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou
CHENG KAI-JIA
Northwest Institute of Nuclear Technology, China
(Received 4 October 1988)

ABSTRACT

Starting from the quasi-two dimensional Bose condensation, we studied the influence of layer-thickness and oxygen-vacancy on the critical temperature T_c in real high- T_c superconductors. The results are consistent with known experiments qualitatively.